# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000142

International filing date: 07 January 2005 (07.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-275703

Filing date: 22 September 2004 (22.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 9月22日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-275703

[ST. 10/C]:

[JP2004-275703]

出 願 人
Applicant(s):

シャープ株式会社

2005年 2月24日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 1) 11]



【書類名】

特許願

【整理番号】

04J04519

【提出日】

平成16年 9月22日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

【氏名】

【氏名】

【氏名】

【氏名】

H01L 31/04

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

小浜 範芳

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

奈須野 善之

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

西村 和仁

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

早川 尚志

【特許出願人】

【識別番号】

000005049

【氏名又は名称】

シャープ株式会社

【代理人】

【識別番号】

100065248

【弁理士】

【氏名又は名称】

野河 信太郎

【電話番号】

06-6365-0718

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2004-122086

【出願日】

平成16年 4月16日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

014203

【納付金額】

16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

特許請求の範囲 1

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

0306384



#### 【請求項1】

複数の光電変換層を重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する積層型光電変換装置。

#### 【請求項2】

開口部が島状であることを特徴とする請求項1に記載の積層型光電変換装置。

## 【請求項3】

中間層は、少なくともその一部が島状に形成されていることを特徴とする請求項1又は 2に記載の積層型光電変換装置。

#### 【請求項4】

中間層は、その表面に凹凸を有する請求項1~3の何れか1つに記載の積層型光電変換装置。

# 【請求項5】

中間層を挟持する1組の光電変換層の一方は、他方よりも大きな禁制帯幅を有する請求項1~4の何れか1つに記載の積層型光電変換装置。

# 【請求項6】

中間層を挟持する1組の光電変換層の一方は、水素化アモルファスシリコンからなり、 他方は、水素化微結晶シリコンからなる請求項5に記載の積層型光電変換装置。

#### 【請求項7】

中間層の開口率が0.5~90%である請求項1に記載の積層型光電変換装置。

#### 【請求項8】

中間層の開口率が16~63%である請求項1に記載の積層型光電変換装置。

#### 【請求項9】

中間層は、その平均膜厚が5~500nmである請求項7又は8に記載の積層型光電変換装置。

#### 【請求項10】

中間層は、その表面上に凹凸を有する請求項7~9の何れか1つに記載の積層型光電変換装置。

# 【書類名】明細書

【発明の名称】積層型光電変換装置

## 【技術分野】

# [0001]

本発明は、高い光電流及び変換効率を得ることができる積層型光電変換装置に関するものである。

#### 【背景技術】

# [0002]

石油等の化石燃料は、将来の枯渇が懸念されており、かつ地球温暖化現象の原因となる 二酸化炭素排出の問題がある。近年、特に環境意識の高まりやシステムの低価格化などに より、太陽光発電システムの普及が拡大してきており、石油等の化石燃料の代替エネルギ ー源として期待されている。

# [0003]

一般的な太陽電池は、バルク太陽電池と薄膜太陽電池に分類される。バルク太陽電池とは、単結晶及び多結晶シリコンや、ガリウム砒素化合物太陽電池等のバルク結晶の半導体を用いて作られるもので、現在すでに量産技術が確立されているものが多い。しかし、最近ではバルク太陽電池の急激な生産量の増加による原料不足や低コスト化が困難であるといった問題がある。それに対して、薄膜太陽電池は使用する半導体の量を大幅に減らすことができるため、原料不足問題が解消できるとともに、大幅な低コスト化の可能性をもつ次世代型の太陽電池として注目されている。具体的には、前記バルク太陽電池が数百  $\mu$  mの厚さを有するのに対し、前記薄膜太陽電池は半導体層の厚さが 10  $\mu$  m  $\mu$ 

すなわち、透光性基板上に透明導電層、光電変換層、裏面電極層の順に積層し、透光性 基板側から光を入射するスーパーストレートタイプと、非透光性基板上に裏面電極層、光 電変換層、透明導電層、金属グリッド電極の順に積層し、金属グリッド電極側から光を入 射するサブストレートタイプである。

#### $[0\ 0\ 0\ 4\ ]$

上述のように、薄膜太陽電池は使用する半導体量が少ないため、高い変換効率を得るためには、半導体層に入射する光を有効に利用する技術が非常に重要である。そのための技術の1つとして、光閉じ込め技術が挙げられる。光閉じ込め技術とは、光電変換層と屈折率の異なる材料との界面に光を屈折・散乱させるような構造を形成することによって、光電変換層内での実質的な光路長を伸ばすことにより光吸収量を増加させ光電変換効率を向上させる技術である。

#### [0005]

また、積層型光電変換装置構造を用いることも入射光を有効利用する技術の1つである 。積層型光電変換装置構造とは、入射光スペクトルを複数個の光電変換層で分割して受光 するための構造であり、各波長帯域を吸収するのに適した禁制帯幅を有する半導体材料を 用いた複数個の光電変換層を光の入射側から禁制帯幅の大きい順序で積層することにより 、短波長の光は禁制帯幅の大きい光電変換層で長波長の光は禁制帯幅の小さい光電変換層 でそれぞれ吸収させることができる。このため、光電変換層が1つの場合と比較してより 広い波長帯域の太陽光を光電変換に寄与させることができるため、光電変換効率を向上さ せることが可能になる。ここで、前記積層型光電変換装置においては、複数の光電変換層 が直列に接続されるため、開放端電圧は各光電変換層で発生する電圧の和として無駄なく 利用されるが、短絡電流密度は各光電変換層で発生する光電流の内で最も小さい値によっ て制限されてしまうことになる。したがって、各光電変換層で発生する光電流の値を均等 にすることが、入射光のエネルギーを無駄なく利用するための重要な因子となる。各光電 変換層で発生する光電流の値を均等化する方法としては、各光電変換層の膜厚を制御する 方法が一般的であるが、隣り合う2つの光電変換層間に中間層を設けることで各光電変換 層に入射する光の量を制御するという方法も知られている。前記中間層を設けた場合、中 間層に達した光の一部を反射し、残りの光を透過させるため、中間層よりも光入射側の光 特願2004-275703

電変換層(トップセル)内への入射光量を増加させる一方で、光入射と反対側の光電変換 層(ボトムセル)内への入射光量を減少させるという各光電変換層への入射光量制御効果 がある。中間層に望まれる特性としては、少なくともボトムセルで光吸収可能な波長領域 において光吸収係数が小さいこと、及び大きな直列抵抗を生じない程度の電気伝導率を有 していることの2つであり、この条件を満たす材料を用いることが望ましい。

# [0006]

さらに、特許文献1に開示されているように、中間層の上面に10~50nmの範囲内 の平均凹凸ピッチを有する表面形状がある場合には、トップセル内への入射光量を増加さ せる一方で、ボトムセル内への入射光量を減少させるという効果自体には変化はないもの の、中間層上面の表面形状による光散乱・屈折等の光閉じ込め効果により、トップセル及 びボトムセルの両方において発生する光電流値をそれぞれ向上させることができる。これ により、タンデム型薄膜光電変換装置の変換効率を向上させている。

【特許文献1】特開2003-347572号公報

# 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

# $[0\ 0\ 0\ 7\ ]$

しかしながら、上述したように、前記中間層を設けた場合には、該中間層における光反 射及び光吸収によりボトムセル内への入射光量を減少させてしまうという現象が避けられ ないため、光の利用効率を制限してしまっているという課題がある。

# [0008]

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、中間層での光反射を抑制し、ボトムセル 内への入射光量を増加させることができる積層型光電変換装置を提供することを目的とす る。

# 【課題を解決するための手段】

# [0009]

本発明の積層型光電変換装置は、複数の光電変換層を重ねて備え、隣接する少なくとも 1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間 層を挟持する1組の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する。

## 【発明の効果】

## $[0\ 0\ 1\ 0]$

中間層を挟持する1組の光電変換層の何れか一方がトップセルとなり、他方がボトムセ ルとなる。

本発明によれば、中間層が少なくとも1つの開口部を有しているので、中間層に到達し た光は、高い透過率で中間層を透過する。このため、ボトムセル内への入射光量が増加す る。

本発明によれば、中間層に形成する開口部のサイズ又は密度などを調節することによっ て、ボトムセル内への入射光量を調節することができる。従って、ボトムセルとトップセ ルの短絡電流密度が等しくなるように、開口部を形成することができ、高効率な積層型光 電変換装置を得ることができる。

#### $[0\ 0\ 1\ 1]$

また、通常、トップセルは、禁制帯幅が大きい材料で形成されるので、トップセルでは 、短波長光が多く吸収され、長波長光はあまり吸収されない。従って、この場合、中間層 には、長波長光が多く到達する。中間層が開口部を有しない場合、この長波長光の多くが 反射され、光電変換に利用されなかったが、本発明によれば、中間層が開口部を有するの で、この長波長光は効率的に中間層を透過し、ボトムセルにおいて光電変換に寄与する。 このように、本発明によれば、長波長光の利用効率を高めることができる。

# [0012]

また、このように、本発明によれば、特に、長波長光の利用効率を高めることができ、 また、開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、トップセル、ボトムセル共 に高い電流値が実現できるため、光電変換効率が高い積層型光電変換装置を得ることがで きる。

【発明を実施するための最良の形態】

# [0013]

本発明の積層型光電変換装置は、複数の光電変換層を重ねて備え、隣接する少なくとも 1 組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも 1 つの開口部を有し、中間層を挟持する 1 組の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する。光電変換層は、 2 層であっても、 3 層以上であってもよく、そのうちの隣接する少なくとも 1 組の光電変換層の間に、少なくとも 1 つの開口部を有する中間層が形成されていればよい。

また、本発明の積層型光電変換装置は、中間層を挟持する1組の光電変換層に注目すると、第1の光電変換層と、中間層と、第2の光電変換層とをこの順に重ねて備え、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、第1及び第2の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する、と表現することができる。

#### [0014]

本発明の積層型光電変換装置は、具体的には、例えば、以下の態様で実施される。

# [0015]

#### 1. 第1の実施形態(スーパーストレート型構造)

本発明の第1の実施形態に係る光電変換装置は、透光性基板上に、前面透明導電層、複数の光電変換層及び裏面電極層をこの順に重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層(透光性基板側から、それぞれ第1の光電変換層、第2の光電変換層と呼ぶ。)は、前記開口部を介して互いに接触する。

また、本実施形態に係る光電変換装置は、中間層を挟持する1組の光電変換層に注目すると、透光性基板上に、前面透明導電層、第1の光電変換層、中間層、第2の光電変換層及び裏面電極層をこの順に重ねて備え、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、第1及び第2の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する、と表現することができる

この場合、透光性基板側が光入射面となり、第1の光電変換層がトップセル、第2の光電変換層がボトムセルとなる。

#### [0016]

# 1-1. 透光性基板

透光性基板としては、ガラス、ポリイミド若しくはポリビニルなどの耐熱性を有する透光性樹脂、又はそれらが積層されたものなどが好適に用いられるが、光透過性が高く光電変換装置全体を構造的に支持し得るものであれば特に限定されない。また、それらの表面に金属膜、透明導電膜、又は絶縁膜などを被覆したものであってもよい。

#### $[0\ 0\ 1\ 7]$

# 1-2. 前面透明導電層

前面透明導電層は、透明導電性の材料からなり、例えば、ITO、酸化錫、及び酸化亜鉛等の透明導電性膜を用いるとよい。なお、前面透明導電層の材料中に微量の不純物が添加されていてもよい。例えば、酸化亜鉛が主成分である場合には、 $5\times10^{20}\sim5\times10^{21}$  c m  $^{-3}$  程度のガリウムやアルミニウムやボロンといった第IIIB族元素、あるいは銅のような第IB族元素が含有されることにより抵抗率が低減するため、電極として使用するのに適している。前面透明導電層の製法は、スパッタリング法、常圧CVD法、減圧CVD法、MOCVD法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、電析法、スプレー法等の公知の方法により作製できる。

#### [0018]

また、前面透明導電層の表面には、凹凸が形成されていてもよい。この凹凸によって、 光の散乱・屈折が生じ第1の光電変換層及び第2の光電変換層内での光閉じ込め効果が得 られ、短絡電流密度の向上が期待できるからである。この凹凸は、透光性基板及び前面透 明導電層の表面にドライエッチング、又はウェットエッチングなどを施すことにより形成 することができる。前記ドライエッチングは、プラズマ放電によりエッチングガスをイオ

## [0019]

# 1-3. 第1の光電変換層

第1の光電変換層は、通常、p型半導体層及びn型半導体層を有するpn接合、もしくはp型半導体層、真性半導体層、及びn型半導体層を有するpin接合により形成されるが、p型半導体層とn型半導体層のどちらか一方のみを有するショットキー接合やその他公知の半導体接合により形成されていてもよい。また、前記真性半導体層は、光電変換機能を損なわない限り、弱いp型またはn型の導電型を示すものであってもよい。上述の各半導体層を構成する材料としては、シリコン等の元素半導体、シリコンに炭素やゲルマニウムまたはその他の不純物が添加されたシリコン合金、ガリウム砒素やリン化インジウムなどのIII-V族化合物半導体、テルル化カドミウムや硫化カドミウムなどのIII-VI族化合物半導体、銅ーインジウムーガリウムーセレンなどの多元系化合物半導体、酸化チタン等の多孔質膜に色素等を吸着させたものなどが挙げられる。これらの製法としては、MBE法、CVD法、素着法、近接昇華法、スパッタ法、ゾルゲル法、スプレー法、スクリーン印刷法等の公知の作製方法を半導体材料に応じて適宜用いることができる。上記CVD法としては、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVD、熱CVD、ホットワイヤーCVD、MOCVD法等が挙げられる。

## [0020]

ここでは、第1の光電変換層を構成する半導体材料として水素化アモルファスシリコン(禁制帯幅  $\sim$ 1.7 e V)を用いたpin接合を一例に挙げて説明する。第1の光電変換層は、p型半導体層及びi型半導体層及びn型半導体層からなり、光入射側からpinの順に堆積し、形成した。しかし、nipの順に堆積して形成することも可能である。p型半導体層は、水素化アモルファスシリコン半導体に、ボロン、アルミニウム等のp導電型となる不純物原子がドープされたものである。i型半導体層は、特に不純物を添加していない水素化アモルファスシリコン半導体である。ただし、実質的に真性半導体であれば、少量の不純物元素が含まれていてもよい。n型半導体層は、上記半導体層に、リン、窒素等のn導電型となる不純物原子がドープされたものである。ここで、上述の各半導体層は、炭素やゲルマニウムなどの元素を添加して禁制帯幅を変化させたシリコン合金を適宜用いてもよい。

# [0021]

また、i 型半導体層(光活性層)の膜厚は、特に限定されるものではないが、光電変換機能を損なわないこと、光劣化現象を抑制すること、及び製造コストを低減することの各観点から、 $100nm\sim500nm$ 程度が望ましい。p 型半導体層及びn 型半導体層は光活性層ではないため、その膜厚は、光電変換機能を損なわない範囲で薄いほうがよい。したがって、特に限定されるものではないが、100nm以下が望ましい。

#### [0022]

1-4. 中間層

中間層は第1の光電変換層の上に形成される。中間層には、第1の光電変換層が露出するように少なくとも1つの開口部が形成されている。開口部とは、中間層を挟持する第1の光電変換層と第2の光電変換層が接触するような領域のことである。より詳細には、たとえば、図3に示すように、島状の開口部が中間層の間に点在しているような場合や、図4に示すように、島状の中間層が開口部の間に形成されている場合も含んでいる。さらには、たとえば図5に示すように、島状の中間層の1つの島の中に、第1の光電変換層と第2の光電変換層が接触するような領域を有していてもよい。また、開口部の数、形状、サイズ、および配置は様々である。中間層が少なくとも1つの開口部を有しているので、中間層に到達した光は、高い透過率で中間層を透過する。このため、第2の光電変換層内への入射光量が増加する。また、中間層に形成する開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、第2の光電変換層内への入射光量を調節することができる。従って、第1の光電変換層と第2の光電変換層の短絡電流密度が等しくなるように、開口部を形成することができ、高効率な積層型光電変換装置を得ることができる。なお、開口部の数は、本発明の効果が得られる限り、単数であっても複数であってもよい。

# [0023]

また、通常、第1の光電変換層は、禁制帯幅が大きい材料で形成されるので、第1の光電変換層では、短波長光が多く吸収され、長波長光はあまり吸収されない。従って、この場合、中間層には、長波長光が多く到達する。中間層が開口部を有しない場合、この長波長光の多くが反射され、光電変換に利用されなかったが、本実施形態によれば、中間層が開口部を有するので、この長波長光は効率的に中間層を透過し、第2の光電変換層において光電変換に寄与する。このように、本実施形態によれば、長波長光の利用効率を高めることができる。また、このように本実施形態によれば、特に、長波長光の利用効率を高めることができる。また、開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、第1の光電変換層、第2の光電変換層共に高い電流値が実現できるため、光電変換効率が高い積層型光電変換装置を得ることができる。中間層の平均膜厚は5nm以上の場合に、第1の光電変換層への光反射効果が顕著に表れ、平均膜厚が増加するにつれて中間層での光吸収が増加するため、光吸収抑制のために500nm以下の平均膜厚が好ましい。より好ましくは10~200nmである。ここでの平均膜厚とは、開口部以外の部分の中間層の平均膜厚を意味する。また、平均膜厚は、電子顕微鏡、光学顕微鏡、原子間力顕微鏡等で観察することにより測定できる。

#### [0024]

また、中間層の表面には凹凸があってもよい。中間層の表面の凹凸形状による光散乱・屈折等の光閉じ込め効果により、第1の光電変換層及び第2の光電変換層の両方において発生する光電流値をそれぞれ向上させることができるため、積層型光電変換装置の変換効率向上が期待できるからである。この凹凸形状は、前面透明導電層に凹凸が形成されている場合には、この凹凸形状を引き継ぐ形状であってもよいし、中間層に固有の形状であってもよい。

## [0025]

中間層を構成する材料に望まれる特性としては、少なくとも中間層よりも光入射と反対側に存在する光電変換層(第2の光電変換層)で光吸収可能な波長領域において光吸収係数が小さいこと、及び大きな直列抵抗を生じない程度の電気伝導率を有していることの2つであり、この条件を満たす材料が好ましい。例えば、前面透明導電層と同様の材料及び製法を用いて作製することができる。開口部の形成方法としては、前面透明導電層の表面凹凸形成方法と同様の方法を用いることができる。ここで、開口部の形成時に中間層の表面に凹凸形状が同時に形成される場合もある。また、開口部は、例えば、開口部を有するレジストを中間層上に形成したのち、ドライエッチング法、ウェットエッチング法等を行うことにより形成してもよい。前記レジストとしては、例えばフォトレジストなどを用いることができる。

# [0026]

1-5. 中間層の開口率

「中間層の開口率」は、レーザー顕微鏡等の光学顕微鏡やSEM、TEMなどの電子顕微鏡で積層型光電変換装置の断面図(例えば図1)を観察した場合に、各開口部の幅(線分)14を全て足し合わせ、積層型光電変換装置の幅(線分)15で除したときの比率によって求めることができる。ここで、開口率の算出精度が高くなるように、積層型光電変換装置の幅(線分)15が0.1mm以上得られるような観察条件が好ましい。

中間層の開口率が0.5%以上の場合に、中間層における長波長光の透過率が大きく向上し、90%以下の場合に短波長光の第1の光電変換層への高い反射効果が得られる。

したがって、第1の光電変換層および第2の光電変換層の何れにおいても高い短絡電流密度を得るためには、開口率は0.5~90%であることが好ましい。さらに好ましくは $16\sim63\%$ である。

# [0027]

# 1-6. 第2の光電変換層

第2の光電変換層は、中間層(中間層上に第2の中間層が形成されている場合には、第2の中間層)の上に形成される。また、第1及び第2の光電変換層は、中間層の開口部を介して互いに接触する。第2の光電変換層の構成、半導体材料、及びその作製方法は、第1の光電変換層と同様であり、基本的にいずれを用いてもよいが、光活性層の禁制帯幅が第1の光電変換層の場合よりも小さいことが望ましい。また、第1の光電変換層と第2の光電変換層の組み合わせを考える場合、それぞれの光活性材料をA、Bとすると、A/Bが、 $a-Si/a-Si/\mu$ c- $Si/\mu$ c- $Si/\mu$ c-Sica-Si/ac- $Si/\mu$ c- $Si/\mu$ c- $Si/\mu$ c-Sica- $Si/\mu$ c- $Si/\mu$ 

#### [0028]

ここでは、第2の光電変換層を構成する半導体材料として水素化微結晶シリコン(禁制 帯幅  $\sim 1$ . 1 e V)を用いたpin 接合を一例に挙げて説明する。水素化微結晶シリコンとは、結晶シリコン薄膜をプラズマC V D法などの非平衡プロセスを用いて低温で作製した場合、結晶粒径が小さく(数十から千Å程度)、アモルファスシリコンとの混合相になる場合が多いが、このような状態の薄膜を総称したものである。

#### [0029]

第2の光電変換層はp型半導体層及びi型半導体層及びn型半導体層から成り、光入射側からpinの順に堆積して形成する。ここで、nipの順に堆積して形成することも可能であるが、その場合は、第1の光電変換層もnipの順に堆積していなければならない。すなわち、第1の光電変換層と第2の光電変換層で接合方向の同一性がとられていることが必要条件である。p型半導体層は、水素化微結晶シリコン半導体に、ボロン、アルミニウム等のp導電型となる不純物原子がドープされたものである。i型半導体層は、特に不純物を添加していない水素化微結晶シリコン半導体である。ただし、実質的に真性半導体であれば、少量の不純物元素が含まれていてもよい。n型半導体層は、上記半導体層に、リン、窒素、酸素等のn導電型となる不純物原子がドープされたものである。ここで、上述の各半導体層は、炭素やゲルマニウムなどの元素を添加して禁制帯幅を変化させたシリコン合金を適宜用いてもよい。

#### [0030]

また、 i 型半導体層(光活性層)の膜厚は、特に限定されるものではないが、光電変換機能を損なわないこと及び製造コストを低減することの各観点から、  $1\,\mu\,m\sim100\,\mu\,m$ 程度が望ましい。さらに、第1の光電変換層で発生する光電流値と同等の光電流値を発生させ得るに足る膜厚にすることが望ましい。 p 型半導体層及び n 型半導体層は光活性層ではないため、その膜厚は、光電変換機能を損なわない範囲で薄いほうがよい、したがって、特に限定されるものではないが、  $1\,0\,0\,n\,m$ 以下が望ましい。

## [0031]

#### 1-7. 裏面電極層

裏面電極層は、導電層が少なくとも1層以上あればよく、光反射率が大きく導電率が高 出証特2005-3014372 い程好ましい。導電層は、可視光反射率の高い銀、アルミニウム、チタン若しくはパラジウムなどの金属材料、又はこれらの合金などで形成することができる。導電層は、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スプレー法又はスクリーン印刷法などで形成することができる。導電層は、光電変換層で吸収されなかった光を反射して再度光電変換層に戻すため、光電変換効率の向上に寄与する。

#### [0032]

裏面電極層は、好ましくは、裏面透明導電層と、導電層をこの順に重ねて備える。この場合、入射光に対する光閉じ込め向上効果や光反射率向上効果が得られる。また、導電層に含まれる元素の光電変換層への拡散を抑制することができる。裏面透明導電層は、1-2で述べた前面透明導電層と同様の材料及び製法にて形成することができる。

# [0033]

# 2. 第2の実施形態(サブストレート型構造)

本発明の第2の実施形態に係る光電変換装置は、金属からなる基板上に、又は表面を金属で被覆した基板上に、複数の光電変換層、透明導電層及びグリッド電極をこの順に重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層(基板側から、それぞれ第1の光電変換層、第2の光電変換層と呼ぶ。)は、前記開口部を介して互いに接触する。

また、本実施形態に係る光電変換装置は、中間層を挟持する1組の光電変換層に注目すると、金属からなる基板上に、又は表面を金属で被覆した基板上に、第1の光電変換層、中間層、第2の光電変換層、透明導電層及びグリッド電極をこの順に重ねて備え、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、第1及び第2の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する、と表現することができる。

この場合、グリッド電極側が光入射面となる。

## [0034]

#### 2-1. 基板

基板には、ステンレス鋼(SUS)又はアルミニウムなどの金属などの基板を用いることができる。また、基板には、ガラス、耐熱性の高分子フィルム(ポリイミド、PET、PEN、PES又はテフロン(登録商標)など)又はセラミックスなどを、金属などで被覆したものを用いてもよい。また、基板には、これらを積層したものを用いてもよい。

# [0035]

#### 2-2. 第1及び第2の光電変換層

第1及び第2の光電変換層の構成及び製造方法などは、第1の実施形態で述べたものものと同様である。但し、本実施形態では、第1の光電変換層がボトムセルとなり、第2の光電変換層がトップセルとなる。従って、第2の光電変換層の禁制帯幅を、第1の光電変換層の禁制帯幅よりも大きくすることが好ましい。この場合、短波長光を主に第2の光電変換層で吸収し、長波長光を主に第1の光電変換層で吸収することができ、入射光を効率よく利用することができる。具体的には、例えば、第2の光電変換層を水素化アモルファスシリコンで形成し、第1の光電変換層を水素化微結晶シリコンで形成する。

#### [0036]

#### 2-3. 中間層

中間層の構成及び製造方法などは、第1の実施形態で述べたものものと同様である。

## [0037]

## 2-4. 透明導電層

透明導電層の構成及び製造方法などは、1-2で述べたものと同様である。

#### [0038]

## 2-5. グリッド電極

透明導電層上に、好ましくは、グリッド電極を形成する。グリッド電極の構成及び製造方法などは、公知のものを用いることができる。

#### 3. その他

上述の通り、第1及び第2の光電変換層(中間層を挟持する1組の光電変換層)の一方

は、他方よりも大きな禁制帯幅を有することが好ましい。トップセルの光電変換層の禁制帯幅をボトムセルの禁制帯幅よりも大きくすることにより、入射光を効率的に利用することができるからである。また、第1及び第2の光電変換層(中間層を挟持する1組の光電変換層)の一方は、水素化アモルファスシリコンからなり、他方は、水素化微結晶シリコンからなることが好ましい。この場合、一方の禁制帯幅が他方の禁制帯幅よりも大きくなる。

# [0039]

以下、本発明の実施例を説明する。

尚、本実施例では積層型光電変換装置として、スーパーストレート型の水素化アモルファスシリコン/水素化微結晶シリコン積層型光電変換装置を例として挙げ説明する。

#### 【実施例】

#### [0040]

- 1. 中間層に開口部が存在する場合と、存在しない場合の比較
- 1-1. 積層型光電変換装置の構造

図1は、実施例1に係る積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。本実施例の積層型光電変換装置は、透光性基板1上に、前面透明導電層3、第1の光電変換層5、中間層7、第2の光電変換層9、裏面電極層11をこの順に重ねて備える。中間層7は、複数の開口部8を有し、第1及び第2の光電変換層5、9は、前記開口部8を介して互いに接触する。また、第1の光電変換層5は、p型半導体層5a、i型半導体層5b及びn型半導体層5cをこの順に重ねて備え、第2の光電変換層9は、p型半導体層9a、i型半導体層9b及びn型半導体層9cをこの順に重ねて備える。裏面電極層11は、裏面透明導電層11aと、導電層11bをこの順に重ねて備える。

## [0041]

1-2. 積層型光電変換装置の製造方法

この積層型光電変換装置は、以下のように作製した。

# [0042]

#### $[0\ 0\ 4\ 3]$

# [0044]

第1の光電変換層 5 の上に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度 2 0 0  $\mathbb C$ で、中間層 7 として酸化亜鉛を厚さ 2 0 0 n m となるように形成した。続いて、中間層 7 表面のエッチングを行い開口部 8 を形成した。前面透明導電層 3 のエッチングと同様に液温 2 5  $\mathbb C$ 0 0 . 5 % 塩酸水溶液に 2 0 秒浸した後、中間層 7 表面を純水で十分に洗浄し、乾燥させた。こうして得られた中間層 7 の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、中間層 7 では  $\mathbb C$ 1 型半導体層 5  $\mathbb C$ 2 が露出した開口部 8 が点在していることが確認された。



開口部 8 を有する中間層 7 の上に、プラズマ C V D 法により、原料ガスに S i H4、H2、B2 H6を用い、導電型決定不純物原子であるボロンが 0. 0 2 原子%ドープされるように作製した p 型微結晶シリコン層を厚さ 2 0 n mで堆積して、p 型半導体層 9 a を形成した。次に、原料ガスに S i H4、H2を用いて作製した i 型微結晶シリコン層を厚さ 2. 5  $\mu$  mで堆積して、 i 型半導体層 9 b を形成した。次に、原料ガスに S i H4、H2、P H3を用い導電型決定不純物原子であるリンが 0. 2 原子%ドープされるように作製した n 型 アモルファスシリコン層を厚さ 2 5 n m で堆積して、n 型半導体層 9 c を形成した。これにより、第 2 の光電変換層 9 が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において 2 0 0 2 とした。

# [0046]

第2の光電変換層9上にマグネトロンスパッタリング法により裏面透明導電層11aとして酸化亜鉛を厚さ50nmと導電層11bとして銀を厚さ500nm、2層を合わせて裏面電極層11として形成し、基板1側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した

#### [0047]

得られた積層型光電変換装置のAM1. 5 (100 mW/c m²) 照射条件下における受光面積 1 c m²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度( $J_{SC}$ )は 12. 7 mA/c m²、開放端電圧( $V_{0C}$ ) は 1. 3 9 V、形状因子(F. F.) は 7 3. 1%、光電変換効率( $E_{f}$  f.) は 1 2. 9%であった。

#### [0048]

#### 1-3. 比較例1

図2は、比較例1に係る積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。実施例1が開口部8を有する中間層7を備える代わりに、比較例1は、開口部を有しない中間層17を備える。それ以外の構造は、実施例1と同様である。

#### [0049]

実施例 1 と同様にして第 1 の光電変換層 5 まで形成した後、第 1 の光電変換層 5 の上に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度 2 0 0 0 で、中間層 1 1 でとして酸化亜鉛を厚さ 1 1 1 1 の

#### [0050]

中間層17の上に、実施例1と同様にして第2の光電変換層9及び裏面電極層11を作製し、基板1側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

#### [0051]

得られた積層型光電変換装置のAM1. 5 (100mW/cm²) 照射条件下における受光面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、 $J_{SC}$ は11. 8mA/cm²、 $V_{OC}$ は1. 38V、F. F. は73. 2%、Eff. は11. 9%であった。

# [0052]

表1は上述の実施例1及び比較例1による積層型光電変換装置の光電変換特性をまとめた結果である。

## [0053]

# 【表1】

	OSC	VOC	ь ь	Eff.	一分光感度特性	E (祖対値)
	(mA/cm <sup>2</sup> )	(V)	(%)	(%)	第1の光電変換層	第2の光電変換層
実施例 1	12.7	1, 39	73.1	12.9	1.02	1, 03
比較例1	11.8	1, 38	73.2	11.9	1.00	0.95

# [0054]

ここで、第1の光電変換層 5 と第2の光電変換層 9 とを独立に測定した分光感度特性をもとに算出した、それぞれの出力電流値を、比較例1における第1の光電変換層 5 の出力電流値を1として規格化した相対値で表した結果も併載している。なお、分光感度特性は、白色光(100 mW/c m²)照射下、室温(25 °C)、バイアス電圧 0 V、受光面積0.25 c m²の条件で測定した。

## [0055]

比較例 1 においては、中間層 1 7 で反射された光のうち第 1 の光電変換層 5 の禁制帯幅では吸収できない長波長光が光電変換に寄与しない損失となっているために、第 1 の光電変換層 5 の出力電流値が 1 . 0 0 であるのに対して第 2 の光電変換層 9 では、0 . 9 5 しか出力していないと考えられる。積層型光電変換装置では各光電変換層が直列に接続されているため、相対的に小さい第 2 の光電変換層 9 の出力電流値が積層型光電変換装置全体としての出力電流値になるため、比較例 1 の 1 sc は低い値になっていると考えられる。

# [0056]

一方、実施例1においては、開口部8の存在により、前記長波長光を第2の光電変換層9へ導くことが可能になる。また、開口部8の存在により、中間層7での短波長光の反射が減少し、第1の光電変換層5の電流値が減少するとも考えられるが、実際は、第1の光電変換層5での電流値は減少していない。これは、短波長光の多くは、中間層7に到達する前に第1の光電変換層5で吸収されるため、中間層7での反射率低減の影響が長波長光と比較して相対的に小さく、第1の光電変換層5での電流値の減少につながらなかったと考えられる。このため、第1の光電変換層5の出力電流値が比較例1の場合より低下することなく、第2の光電変換層9の出力電流値が比較例1の場合より飛躍的に増加していることが表1よりわかる。

# [0057]

また、表1より第1の光電変換層5の出力電流値が比較例1の場合よりわずかながら増加していることがわかる。これは、中間層7に形成された開口部8による表面形状の変化等により第1の光電変換層5内での光閉じ込め効果が向上したためであると考えられる。このことから、第2の光電変換層9の出力電流値の増加にも開口部8による第2の光電変換層9内での光閉じ込め向上効果が一部寄与している可能性が推察される。さらに、表1より開口部8の有無により、Voc、F.F. はほとんど影響を受けないことがわかる。

# [0058]

これらの効果より、 $V_{0C}$ 、F. F. を低下させることなく積層型光電変換装置全体としての  $J_{SC}$  を増加させることができ、もってE f . を向上させることができたと考えられる。

#### [0059]

2. 中間層の開口率を変化させたときの特性変化

#### 2-1. 実施例 2~11

実施例  $2 \sim 1$  1 では、図 1 に示す構造の積層型光電変換装置を以下のように作製した。まず、透光性基板 1 として表面が平滑なガラス基板を用い、前面透明導電層 3 として酸化亜鉛を厚さ 6 0 0 n mとなるようにマグネトロンスパッタリング法により基板温度 2 0 0 ℃で形成した。続いて、前面透明導電層 3 表面のエッチングを行った。液温 2 5 ℃の 0 . 5 % 塩酸水溶液に 9 0 秒浸した後、前面透明導電層 3 表面を純水で十分に洗浄した。エッチング後の前面透明導電層 3 のシート抵抗は 1 5  $\Omega$ / $\square$ 、平均膜厚は 3 8 0 n m であり、波長 5 5 0 n m の光に対する透過率は 8 0 %、ヘイズ率は 4 5 % であった。

#### [0060]

# [0061]

次に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で、表2記載のように初期膜厚を変化させて酸化亜鉛を堆積した。

堆積した酸化亜鉛の表面のエッチングを、前面透明導電層3のエッチングと同様の方法で行うことにより開口部8を有する中間層7を形成した。ただし、エッチング時間は、表2記載のように変化させた。尚、エッチング後の中間層7の平均膜厚は100nmである

こうして得られた中間層 7 の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力 顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、中間層 7 には第1の光電変換層 5 が露出し た開口部 8 が点在していることが分かった。また、中間層 7 表面には、凹凸 7 a が形成さ れている。

# [0062]

次に、中間層 7上に、プラズマC V D法により、原料ガスにS i H4、H2、B2 H6を用い、p導電型不純物原子であるボロンが 0. 0 2 原子%ドープされるようにp型微結晶シリコン層を厚さ 2 0 n mで堆積して、p型半導体層 9 a を形成した。次に、原料ガスにS i H4、H2を用いて i 型微結晶シリコン層を厚さ 2. 5  $\mu$  mで堆積して、 i 型半導体層 9 b を形成した。次に、原料ガスにS i H4、H2、P H3を用い、n 導電型不純物原子であるリンが 0. 2 原子%ドープされるように n型アモルファスシリコン層を厚さ 2 5 n mで堆積して、n型半導体層 9 c を形成した。これにより、第 2 の光電変換層 9 が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において 2 0 0  $\mathbb C$  とした。

#### [0063]

次に、第2の光電変換層9上に、マグネトロンスパッタリング法により酸化亜鉛を厚さ50nmで堆積して裏面透明導電層11aを形成し、さらに、銀を厚さ500nmで堆積して導電層11bを形成し、2層を合わせて裏面電極層11とした。以上の工程により、透光性基板1側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

#### [0064]

# 2-2. 比較例 2~3

比較例2では図2に示すように開口部が無い中間層17が存在する積層型光電変換装置を、比較例3では中間層が存在しない積層型光電変換装置を以下のように作製した。尚、 比較例2~3において中間層以外の部分については実施例2~11と同じ構造である。

実施例  $2 \sim 1$  1 と同様にして、第1の光電変換層 5 まで形成した後、比較例 2 では第1の光電変換層 5 の上にマグネトロンスパッタリング法により基板温度 2 0 0  $\mathbb C$ で、酸化亜鉛を厚さ 1 0 0 n mで堆積して中間層 1 7 を形成した。また、比較例 3 では中間層は形成しない。

次に、比較例2では中間層17上に、比較例3では第1の光電変換層5上に、実施例2~11と同じ方法で第2の光電変換層9及び裏面電極層11を形成した。以上の工程により、透光性基板1側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

#### [0065]

# 2-3. 実施例12

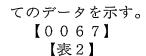
実施例12では中間層7に開口部8は存在するが、開口部8以外の中間層7表面は第1の光電変換層5の凹凸形状を引き継いだ凹凸形状以外は存在しない積層型光電変換装置を以下のように作製した。

実施例  $2 \sim 1$  1 と同様にして、第1の光電変換層 5 まで形成した後、第1の光電変換層 5 の上にマグネトロンスパッタリング法により基板温度 2 0 0  $\mathbb C$ で、酸化亜鉛を厚さ 1 0 0 n mになるように形成し、開口部を有するフォトレジストを中間層 7 上に形成したのち、実施例  $2 \sim 1$  1 と同様の塩酸水溶液を用いてエッチングを行った。このようにして得られた開口部 8 を有する中間層 7 の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、中間層 7 には第1の光電変換層 5 が露出した開口部 8 が点在していること、および、開口部 8 以外の中間層 7 表面上にはエッチングによる新たな凹凸は形成されていない事が明らかになった。また開口率は 3 8 %であった

#### [0066]

次に、中間層7上に、実施例2~11と同じ方法で第2の光電変換層9及び裏面電極層11を形成した。以上の工程により、透光性基板1側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

このようにして得られた本実施例  $2 \sim 1$  1 および、比較例  $2 \sim 3$ 、実施例 1 2 の積層型 光電変換装置について、AM1. 5 (100 mW/c m²) 照射条件下におけるセル面積 1 c m²の電流-電圧特性を測定した。その結果得られた変換効率を表 2 にまとめて記し、特に、短絡電流密度の開口率依存性を図 6 及び図 7 に示した。図 6 及び図 7 において、(□) は比較例 2 について、(●) は実施例  $2 \sim 1$  1 について、(△) は比較例 3 につい



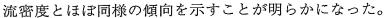
	一初期膜厚	エッチング	開口率	短絡電流密度	開放端電圧	曲線因子	光電変換効率
	(mm)	(s) <b>回報</b>	(%)	(mA/cm2)	(V)		(%)
比較例2	100	0	0	11.4	1.37	0.71	11.1
実施例2	170	10	0.5	11.6	1, 37	0.71	11.3
実施例3	200	20	4	11.8	1.37	0.71	11.5
実施例4	230	30	8	12.1	1.37	0.71	11.8
実施例 5	260	40	16	12.8	1.37	0.71	12. 4
実施例6	290	20	25	13. 2	1.37	0.71	12.8
実施例7	320	09	38	13, 3	1.37	0.71	12.9
実施例8	350	70	20	13. 2	1.37	0.7	12.6
実施例9	380	80	63	12. 7	1, 36	0.7	12.1
実施例10	410	06	8/	12.3	1, 36	0.69	11.5
実施例11	430	100	06	11.9	1.36	0.69	11.2
比較例3	0	0	100	11, 2	1.34	0.68	10.2
実施例12	100		38	12.9	1.37	0, 71	12. 5

[0068]

2-4. 実施例2~11および、比較例2~3、実施例12に関する考察

まず、酸化亜鉛の初期膜厚とエッチング時間について考える。中間層 7 はエッチング後の平均膜厚が100nmでほぼ一定になるように、エッチング前の初期膜厚が薄い場合はエッチング時間を短く、エッチング前の初期幕厚が厚い場合はエッチング時間を長くして調節し、作製した。

その結果、図6によると、開口率が小さい場合、短絡電流密度は開口率の増加と共に増加する。開口率が40~50%程度になると、短絡電流密度の増加は止まり、極大を形成する。さらに、開口率が50%より大きくなると、短絡電流密度は、減少し始める。この結果から、開口率が50%までは開口率が増加するに従い、長波長光が中間層7を効率的に透過し、第2の光電変換層9において光電変換に寄与するため、短絡電流は増加していくが、開口率が50%を超えると中間層7での反射効果が低下し、第1の光電変換層5において光電変換に寄与する光が減少するため、短絡電流密度が減少していくと考えられる。また、表2より、開放端電圧および曲線因子は、開口率0.5%~90%の範囲で従来よりも高い短絡電流密度が得られていることがわかる。以上より、光電変換効率は短絡電



# [0069]

また、実施例7と実施例12を比較すると開口率は38%で同じであるが、実施例7では中間層7表面上に凹凸7aが存在するため、光散乱・屈折等の光閉じ込め効果により、第1の光電変換層5及び第2の光電変換層9の両方において発生する光電流値をそれぞれ向上させることができ、実施例12よりも高い短絡電流が得られていると考えられる。

したがって、積層型光電変換装置の光電変換効率を向上させるためには、開口率を $0.5 \sim 9.0\%$ の範囲にすることが好ましい。さらに、開口率を $1.6 \sim 6.3\%$ の範囲にすると、より高い光電変換効率が得られるため好ましい。

これらの効果より、開放端電圧および形状因子をほとんど低下させることなく短絡電流 密度を大きく向上させることができ、もって光電変換効率を向上させることができたと考 えられる。

# 【図面の簡単な説明】

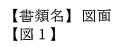
# [0070]

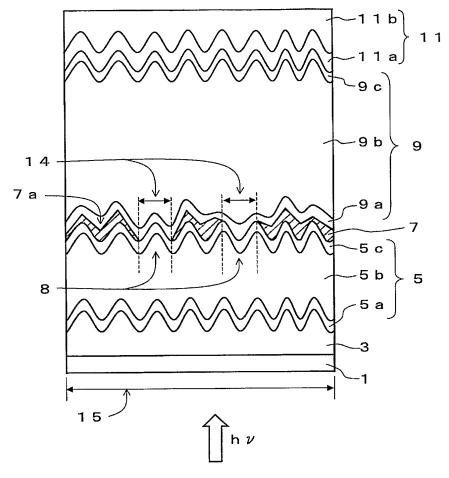
- 【図1】本発明の実施例1~11に係る、積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。
- 【図2】比較例1に係る、積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。
- 【図3】本発明に係る、中間層の開口部の形状を示す平面図である。
- 【図4】本発明に係る、中間層の開口部の形状を示す平面図である。
- 【図5】本発明に係る、中間層の開口部の形状を示す平面図である。
- 【図6】本発明の実施例2~11及び比較例2~3に係る、中間層の開口率と短絡電流密度との関係を示すグラフである。
- 【図7】本発明の実施例  $2 \sim 1$  1 及び比較例  $2 \sim 3$  に係る、中間層の開口率と光電変換効率との関係を示すグラフである。

# 【符号の説明】

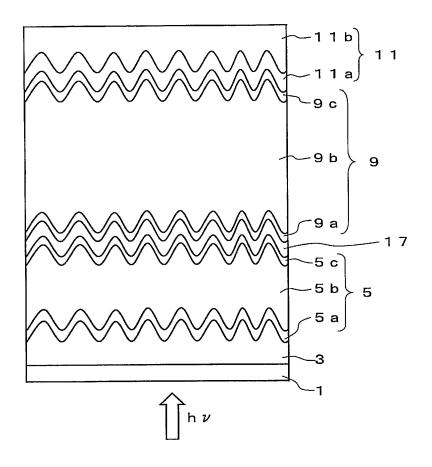
## [0071]

- 1 透光性基板
- 3 前面透明導電層
- 5 第1の光電変換層
- 5 a、9 a p型半導体層
- 5 b、9 b i 型半導体層
- 5 c 、9 c n型半導体層
- 7、17、71、72、73 中間層
- 8、81、82、83、84 開口部
- 9 第2の光電変換層
- 11 裏面電極層
- 11a 裏面透明導電層
- 11b 導電層
- 14 各開口部の幅(線分)
- 15 積層型光電変換装置の幅(線分)

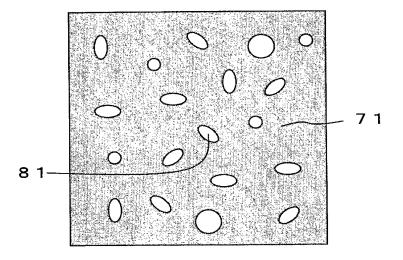




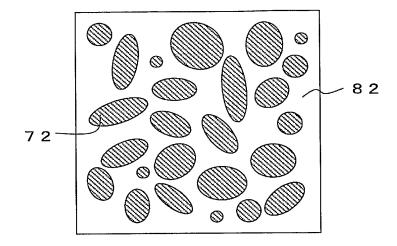




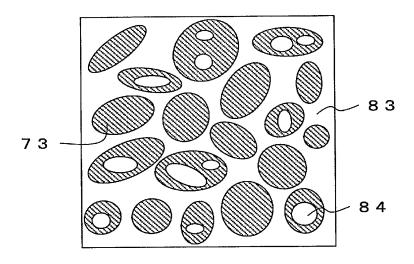
【図3】



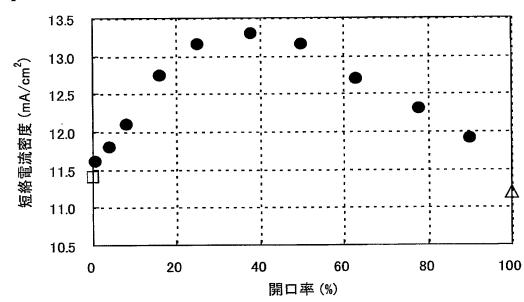




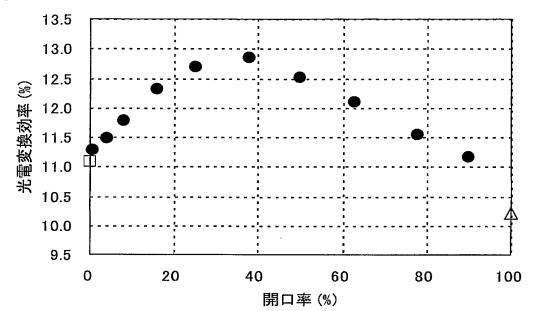
【図5】



【図6】



【図7】





【要約】

【課題】中間層での光反射を抑制し、ボトムセル内への入射光量を増加させることができる積層型光電変換装置を提供すること。

【解決手段】本発明の積層型光電変換装置は、透光性基板1上に、前面透明導電層3、第1の光電変換層5、中間層7、第2の光電変換層9、裏面電極層11をこの順に重ねて備える。中間層7は、複数の開口部8を有し、第1及び第2の光電変換層5、9は、前記開口部8を介して互いに接触する。

本発明によれば、特に、長波長光の利用効率を高めることができ、また、開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、トップセル、ボトムセル共に高い電流値が実現できるため、光電変換効率が高い積層型光電変換装置を得ることができる。

【選択図】図1

特願2004-275703

出願人履歴情報

識別番号

[000005049]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

氏 名

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社